Ueber die

Einwirkung von Schwefligsäure-Anhydrid

auf

verschiedene Metalloxyde.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät der Universität Freiburg i/B.

vorgelegt

von

CARL FRIEDRICH WITTICH

aus Dietz a/L.

Darmstadt.

L. C. Wittich'sche Hofbuchdruckerei.

1880.

Ueber die

Einwirkung von Schwefligsäure-Anhydrid

auf

verschiedene Metalloxyde.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät der Universität Freiburg i/B.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

vorgelegt

von

CARL FRIEDRICH WITTICH

aus Dietz a/L.

Darmstadt.

L. C. Wittich'sche Hofbuchdruckerei.

1880.

Vorliegende Arbeit entstand im chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe, dessen Vorstand, Herr Hofrath Professor Dr. K. Birnbaum, die Güte hatte, mich jederzeit mit Rath und That zu unterstützen. Ich fühle mich gedrungen, diesem meinem hochgeehrten Lehrer für das mir während meiner ganzen Studienzeit bewiesene Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Inhalts-Uebersicht.

		Seite.
I.	Ueber das Verhalten von Schwefligsäureanhydrid gegen trocknen Kalk	3
II.	Schwefligsäureanhydrid gegen trockne Magnesia . .	18
III.	„ „ trocknen Strontian. .	24
IV.	„ „ trocknen Baryt . .	27

Ueber das Verhalten der wasserfreien alkalischen Erden gegen Schwefligsäureanhydrid.

I. Ueber das Verhalten von Schwefligsäureanhydrid gegen trocknen Kalk.

Die Entstehung und das Verhalten der schwefligsauren Salze ist ziemlich genau untersucht. Eingehende Untersuchungen über diese Kategorie von Verbindungen stellten Fourcroy und Vauquelin an.

Fordos und Gélis [1]) beschäftigten sich lange Zeit mit der Wirkung, welche schweflige Säure auf einige Metalloxyde ausübt, und untersuchten hierbei die Salze des Eisenoxyds, Zinkoxyds, Nickeloxyds und Cadmiumoxyds; ebenso bearbeitete J. S. Muspratt denselben Gegenstand im Laboratorium zu Giessen.

Ueber schwefligsauren Kalk, schwefligsaure Magnesia, schwefligsauren Strontian und schwefligsauren Baryt gab besonders Carl Rammelsberg [2]) Aufschluss.

Er stellte dieselben möglichst wasserfrei dar, bestimmte annähernd ihre Zersetzungstemperaturen und die unter Luftabschluss erhaltenen Glühprodukte.

Auf diese Beobachtungen gestützt und durch einige diesbezügliche Punkte der interessanten Abhandlung Schott's [3]) über den Scott'schen Cement bestimmt und

---

[1]) Ann. chim. phys. III, Sér. VIII, S. 349.
[2]) Pogg. Ann. Bd. 67, S. 249.
[3]) Dingl. J. 1857, Bd. 146, S. 292.

geleitet, schien es nicht ohne Interesse, anschliessend an die Versuche, welche K. Birnbaum und M. Mahn[1]) anstellten über das Verhalten des wasserfreien Kalkes gegen Kohlensäureanhydrid, die Frage zu beantworten, ob wasserfreie alkalische Erden im Stande sind, wasserfreies Schwefeldioxyd aufzunehmen, und ob sich dabei constante Verbindungen, namentlich aber neutrale Sulfite, bilden.

Erhält man die meisten schwefligsauren Salze und besonders die oben erwähnten entweder einfach durch Einleiten von H_2SO_3 in eine in Wasser suspendirte Menge des betreffenden kohlensauren Salzes, oder als Niederschlag der Wechselwirkung einer löslichen Verbindung des Metalls mit irgend einem schwefligsauren Salze, so ging aus der Erfahrung hervor, dass bei der Einwirkung des Anhydrids der Säure auf vollständig trockne Oxyde vor allen Dingen höhere Temperatur angewandt werden müsse, um der gewöhnlichen Bildungsweise sich nähernde Resultate zu erzielen.

Bei den Versuchen wurde stets die niederste Temperatur als Ausgang genommen und allmälig erhöht. Es zeigte sich, dass Wärmezufuhr die Geschwindigkeit der Moleküle steigerte und daher ihre Wirkung erleichterte. Die Absorptionskraft wuchs mit der Zunahme der Temperatur bis zu einem gewissen Punkte, bei welchem die Spannung der Moleküle eine so grosse war, dass Zersetzung eintrat.

Im Frühjahr 1854 machte der Ingenieurcapitän H. G. D. Scott die Beobachtung, dass Aetzkalk, in der Rothglühhitze den Dämpfen von brennendem Schwefel ausgesetzt, sich nicht mehr löscht, aber zerrieben und mit Wasser angemacht, hydraulische Eigenschaften zeigt.[2])

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. Jahrg. XII, Heft 13.

[2]) Dingl. Journ. 1857, Bd. 146, S. 292.

Bei Gelegenheit der Londoner Industrie-Ausstellung vom Jahre 1862 untersuchte Hervé Mangon[1]) eine nach Frankreich mitgebrachte Probe von Scott'schem Cement. Er fand darin neben Kalk als vorwiegendem Bestandtheil (63.7 pCt.) viel Kieselerde (10.4 pCt.), Thonerde und Eisenoxyd (4.9 pCt.), dann nahe an 2 pCt. Schwefel, wovon die Hälfte als H_2S durch Säuren entwickelbar, die Hälfte als fertig gebildete Schwefelsäure vorhanden war. Mangon bemerkt weiterhin, dass die eigentlich wirksame Verbindung des Scott'schen Cements das Ergebniss „der Einwirkung von Wärme auf schweflige Säure bei Gegenwart von Kalk sei", und ebenso gut durch Glühen von Gemengen von $CaSO_3$ und CaO erhalten werde.

Diese Daten veranlassten Friedrich Schott, sich etwas eingehender mit den Entstehungsprocessen des Scott'schen Cements zu beschäftigen und besonders festzustellen, ob derselbe lediglich das Zersetzungsprodukt des $CaSO_3$ bei hohen Temperaturen vorstelle.[2]) Zu diesem Zwecke leitete er Schwefeldioxyd (aus Cu + conc. H_2SO_4 dargestellt) zuerst durch ein Rohr mit Glasstücken, welche mit conc. H_2SO_4 befeuchtet waren, dann durch ein zweites Rohr mit Asbest- und Bimsteinstücken. Tröpfchen von Schwefelsäure aus dem Waschgefässe wurden durch Asbest und Bimstein zurückgehalten.

Auf diese Weise getrocknet und von etwa mit übergerissenen Wassertröpfchen aus dem Entwicklungsgefässe befreit, liess er das Gas über den vorher in einem Verbrennungsrohre auf eben sichtbare Dunkelrothglühhitze gebrachten Kalk streichen.

Es kamen nun mit der Ankunft der SO_2 die zuerst getroffenen Theile des Kalks (etwa auf die Länge von $^3/_4$ Zoll) zum hellen Rothglühen, es trat eine Feuer-

---

[1]) Dingl. Journ. 1863, Bd. 146, S. 212.
[2]) Dingl. Journ. 1871, Bd. 202 S. 52.

erscheinung ein, die stetig bis zum entgegengesetzten Ende des Kalkrohres vorrückte. Dabei wnrde die SO_2 so vollständig absorbirt, dass während der Dauer des Versuches nicht der geringste Geruch nach diesem Gase wahrnehmbar war.

Das auf diese Weise erhaltene Produkt zeigte vollkommen die Eigenschaften des Scott'schen Cements, und war somit durch den geschilderten Versuch erwiesen, dass Kalk und Schwefeldioxyd bei hoher Temperatur Scott'schen Cement liefern, die Angabe Mangon's also bestätigt.

Schott stellte bei Anlass dieses Versuches weiter fest, dass SO_2 von trocknem Kalk bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei erhöhter Temperatur aber kräftig aufgenommen werde. Aus seinen Versuchen ergab sich, dass die Temperatur, bei welcher die SO_2 von Kalk gebunden zu werden anfängt, höher als die des siedenden Wassers, aber noch unterhalb der Glühhitze liegt.

Analog der Einwirkung von SO_2 auf CaO verhält sich die Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf wasserfreies Calciumoxyd.

So hat H. Rose[1]) beobachtet, dass der wasserfreie Kalk noch weit unter der Rothgluth trockne CO_2 binde, indessen nicht ganz bis zur Bildung des gesättigten Salzes.

K. Birnbaum und M. Mahn[2]) stellten nun kürzlich fest, dass bei einer Temperatur von 415.3° (Schmelzpunkt des Zinks nach Person) und bei gewöhnlichem Druck ein Maximum der Kohlensäureabsorption durch Kalk eintrat und dasselbe etwas mehr als die Hälfte der Kohlensäuremenge betrug, die der Kalk zu Bildung des neutralen Carbonats bedurfte (auf 100 Thl. CaO — 78.57 Thl. CO_2). Interessant musste es nun sein,

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 86, S. 280.

[2]) Ber. d. chem. Ges. Jahrg. XII, Heft 13.

genauer die Temperatur zu ermitteln, bei welcher eine Absorption der SO_2 durch Kalk stattfand, und weiter festzustellen, ob bei dieser Temperatur vielleicht eine constante Verbindung von Kalk und Schwefligsäureanhydrid entstehe. Der zu diesen Versuchen angewandte Apparat war ähnlich dem von Schott, jedoch so modificirt, dass der Process stets quantitativ verfolgt werden konnte.

Um einen ziemlich constanten und dabei regelmässigen Strom schwefliger Säure zu haben, stellte ich mir von Zeit zu Zeit grössere Quantitäten von mit SO_2 bei niederer Temperatur gesättigten Wassers dar, aus welchem durch geringes Erwärmen ein andauernder Strom des Gases erhalten werden konnte. Ein an der Entwicklungsflasche angebrachter verstellbarer Quetschhahn trug überdies noch zur gleichmässigeren Gasentwicklung bei. Ein Rohr mit Glasstücken, die mit conc. H_2SO_4 befeuchtet waren, und dessen ausgezogenes Ende direct in ein Gefäss, ebenfalls gefüllt mit conc. H_2SO_4, tauchte, ferner eine U-förmig gebogene Röhre mit gut ausgeglühtem Asbest und Bimsteinstücken, sorgten für die vollständige Trockenheit des sie durchstreichenden Gases. Zwischen Entwicklungsgefäss und dem Rohre mit Glasstücken war noch ein kleines Fläschchen eingeschoben, um hier schon mitübergerissene Wassertropfen zurückzuhalten, und ausserdem waren die mit Kautschukröhrchen versehenen Verbindungsstellen des Apparates zur Vorsicht mit dünnem Kupferdraht umwunden und alle Korke wohl versiegelt. Ein Zutritt von Luft war also unmöglich, ebenso trat auch an den Verbindungsstellen keine SO_2 aus, denn ein an dieselben gebrachter mit Ammoniak befeuchteter Stopfen rief nie die leiseste Nebelbildung hervor. Auf diese Weise vorbereitet, trat das Gas in das Gefäss, in dem der Kalk sich befand. Es verliess dasselbe durch ein Chlorcalciumrohr, welches die Luftfeuchtigkeit abhalten

sollte, und trat schliesslich über Quecksilber in die Luft. Das Austrittsrohr tauchte eben in das Quecksilber ein, so dass seine Oeffnung nur abgeschlossen war; einen nennenswerthen Druck brauchte das Gas hier nicht zu überwinden, aber eine etwa eintretende Absorption des Gases durch Kalk konnte an dem Aufsteigen des Quecksilbers in dem Rohre erkannt werden.

Das Gefäss, in welchem sich der Kalk befand, war eine Röhre aus böhmischem Glase von etwa 20 cm Länge, an dem einen Ende zu einer kleinen Birne aufgeblasen, welche vollständig in die verschiedenen, weiter unten erwähnten Bäder eingetaucht wurde.

Bei der Anwendung von Metallbädern ward die Abänderung getroffen, dass zur Vermeidung des etwaigen Schmelzens oder Springens des Glases und um ein Anhaften von Metalltheilchen an den Kolben zu verhüten, die Birne zuerst in einen nur unbedeutend an Grösse sie übertreffenden dünnwandigen eisernen Tiegel gebracht und der geringe Raum zwischen Eisen und Glas mit Magnesia ausgefüllt wurde. Durch passend angebrachte Deckel und Schirme über den Bädern konnte eine Abkühlung des Kölbchens von Aussen möglichst verhindert werden.

Die Darstellung des zu den Versuchen angewandten Kalkes geschah durch heftiges Glühen von reinem, gefälltem Calciumcarbonat in einem Platintigel. Wiederholt wurde das gebrannte Produkt mit Wasser gelöscht und wieder geglüht, schliesslich bis zum constanten Gewicht. Der so erhaltene Kalk löste sich in Salzsäure auf ohne jede Kohlensäureentwicklung. Zu jedem Versuche wurde die abgewogene Menge frisch geglüht, bis zum constanten Gewicht. Sämmtliche, in Folgendem geschilderte Versuche wurden bei gewöhnlichem Luftdruck vorgenommen.

Zunächst wiederholte ich die Versuche von Schott, um mich zu überzeugen, dass bei gewöhnlicher Tem-

peratur und einer solchen von 100° (Wasserbad) keine Absorption der SO_2 durch Kalk stattfindet.

Das Gewicht der Substanz veränderte sich in der That nicht; ebenso ergaben die Temperaturen im Paraffinbad bei 150 — 200° C. keine Gewichtszunahme. Bei der Temperatur des geschmolzenen Zinns 230° C. und einer bei 290° C. schmelzenden Legirung von Zinn und Blei, sowie der des geschmolzenen reinen Bleis 326.2° C. (nach Person)[1]) fand ebenfalls keine Einwirkung statt.

Eine Absorption von Schwefligsäureanhydrid durch Calciumoxyd, eine Gewichtszunahme des Kölbchens war erst zu beobachten, als dasselbe in geschmolzenes Zink (415.3° C. nach Person) eingetaucht wurde.

Um eine Ueberhitzung des Zinks sicher zu vermeiden, wurde die Flamme unter dem Zinkbade so regulirt, dass immer die oberste Schicht des Zinks eben im Erstarren begriffen war, dass sich aber doch niemals eine feste Decke auf dem Metalle bilden konnte.

Von Zeit zu Zeit wurde der Versuch unterbrochen, das Kölbchen in einem Strome von trockner schwefliger Säure erkalten gelassen und das Gewicht der absorbirten Säure bestimmt, nachdem das in dem Kölbchen sich noch befindende Gas durch trockne Luft ersetzt war.

Die Erwärmung in dem Strome von Schwefeldioxyd wurde so lange fortgesetzt, bis constantes Gewicht erzielt war, worauf durch qualitative und quantitative Analyse des Kölbcheninhalts festgestellt ward, ob ein Sulfit entstanden, und welche Zusammensetzung dasselbe besass.

Es ergab sich nun, dass das Gewicht des Kalkes fast stetig mit der Dauer der Einwirkung der SO_2 zunahm, bis nach ungefähr 50 bis 60 Stunden ein Maximum der Absorption, somit constantes Gewicht eintrat.

---

[1]) Jahrb. f. Chem. 1847/48 S. 81.

Folgende kleine Tabellen enthalten die wichtigsten bei dieser Temperatur angestellten Beobachtungen:

I.

Gewicht des CaO vor der Erhitzung.	Dauer der Einwirkung.	Gewichts-Zunahme.	Schwefeldioxyd auf 100 Thl. CaO.
0.168 gr	8 Stunden	0.046 gr	27.37
—	25 „	0.091 gr	54.16
—	21 „	0.103 gr	61.30
—	29 „	0.119 gr	70.83
—	36 „	0.129 gr	76.78
—	44 „	0.158 gr	94.04
—	52 „	0.160 gr	95.23
—	60 „	0.160 gr	95.23

II.

0.130 gr	8 Stunden	0,030 gr	23.07
—	14 „	0.048 gr	36.91
—	20 „	0.069 gr	53.00
—	32 „	0.086 gr	66.15
—	40 „	0.106 gr	81.54
—	48 „	0.120 gr	92.30
—	52 „	0.124 gr	95.30
—	60 „	0.124 gr	95.30

III.

0.100 gr	50 Stunden	0.095 gr	95.00

IV.

0.111 gr	50 Stunden	0.106 gr	95.54

V.

0.121 gr	60 Stunden	0 115 gr	95.04

Selbstverständlich wurde vor jedesmaliger Wägung des Kölbchens nach der Absorption dasselbe von anhaftenden Verunreinigungen wohl gereinigt.

Aus obigen Versuchen ergibt sich nun, dass die Schmelzhitze des Zinks als die Temperatur bezeichnet werden kann, bei der das wasserfreie Calciumoxyd beginnt, unter gewöhnlichem Luftdruck Schwefligsäureanhydrid aufzunehmen.

Vor allen Dingen war nun aber angezeigt, festzustellen, dass diese Gewichtszunahme des Kalkes bei

einer Temperatur von 415° C. nicht etwa schon unter gleichzeitig eingetretener Zersetzung stattfand, sondern dass diese Zunahme bis zum constanten Gewicht lediglich durch Aufnahme von SO_2 als solche bedingt sei.

Quantitative Bestimmungen des Gehalts an Schwefeldioxyd in verschiedenen bis zum constanten Gewicht mit SO_2 gesättigten Mengen Kalk ergaben mit den bei den Versuchen gefundenen Gewichtszunahmen übereinstimmende Resultate.

So gaben 0.328 gr (0.168 gr CaO + 0.160 gr SO_2) der neuen Substanz, nach der Oxydation mit Bromwasser und Fällung der H_2SO_4 (in salzsaurer Lösung) durch $BaCl_2$ 0.586 gr $BaSO_4$, welches einem Gehalte von 0.160 gr SO_2, also der bei dem Versuche gefundenen Zunahme, entspricht.

Weiter ergaben 0.254 gr (0.130 gr CaO + 0.124 gr SO_2) der neuen Substanz 0.453 gr $BaSO_4$, was ebenfalls der Zunahme von 0.124 gr SO_2 entspricht.

Massgebend aber waren erst die Versuche, bei denen die SO_2 als solche durch gasförmige Salzsäure ausgetrieben wurde.

Zu diesem Zwecke brachte ich die in einem Porzellanschiffchen abgewogene Substanz in eine schwer schmelzbare Glasröhre, die an beiden Enden mit Asbest und Korkpropfen gut geschlossen war. Das eine Ende stand durch ein Chlorcalciumrohr in Verbindung mit dem Gefässe, aus dem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium Salzsäuregas entwickelt wurde, das andere communicirte mit zwei Kugelröhren, gefüllt mit conc. Lösungen von Na_2CO_3 und Bromwasser. War nun der Apparat bei gewöhnlicher Temperatur vollständig mit Salzsäuregas gefüllt, so wurde die Substanz erst gelinde, dann stärker erhitzt und auf diese Weise alle SO_2 ausgetrieben. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis die vorgelegte Na_2CO_3-Lösung ziemlich neutralisirt war.

Die H_2SO_4-Bestimmung im Destillat nach diesem Versuche ergab bei 0.219 gr (0.112 gr CaO + 0.107 gr SO_2) angewandter Substanz 0.391 gr $BaSO_4$, welches einem Gehalte von 0.1071 gr. SO_2 entspricht.

Der Gedankengang, der zu der Zersetzung des etwa gebildeten Sulfits durch gasförmige Salzsäure führte, war folgender:

Das Produkt der Einwirkung von SO_2 auf CaO löste sich in Salzsäure vollständig. Dabei trat SO_2 gasförmig auf, H_2S war nicht zu beobachten. (Die Lösung gab mit $BaCl_2$ keine Fällung.)

Schon die Thatsache, dass Salzsäure die Verbindung klar auflöste, sprach gegen gleichzeitige Anwesenheit von Sulfit und Schwefelmetall, denn in letzterem Falle hätten SO_2 und H_2S sich unter Schwefelabscheidung gegenseitig zersetzen müssen. Es blieb also nur übrig, zu zeigen, dass das Produkt frei war von Sulfat, dass aus der Verbindung durch gasförmige Salzsäure unter Bildung von $CaCl_2$ und H_2O nur SO_3, nicht auch SO_4, ausgetrieben wurde.[1]) Das konnte bewiesen werden durch Wägung des Rückstandes von $CaCl_2$. Das Gewicht dieses Rückstandes war grösser, wenn 2Cl eintraten für SO_3, als wenn 2Cl an die Stelle von SO_4 eingeührt wurden.

Die Verbindung enthielt, wie weiter unten festgestellt, 5S auf 6Ca. Wenn nun $5SO_2 6CaO$ in $6CaCl_2$ übergeführt wurden:

---

[1]) Die Zersetzung von $CaSO_4$ durch gasförmige HCl und Bildung von Schwefelsäure hierbei ist vielfach nachgewiesen.

Nach Cari-Mantrand (Jahresber. f. Chemie 1854, S. 301) wird $CaSO_4$ schon für sich bei Rothglühhitze durch Chlorwasserstoff zu $CaCl_2$ zersetzt und die ausgeschiedene Schwefelsäure destillirt theilweise unverändert, theilweise wird sie zu SO_2 und O zerlegt.

Ferner: Hensgen, Jahresber. f. Chemie 1876, S. 175, und Boussingault, Compt. rend. 78, p. 593.

$$\underbrace{5CaSO_3 + CaO}_{5SO_2 + 6CaO} + 12HCl = \underbrace{6CaCl_2}_{} + 5SO_2 + 6H_2O$$

so mussten 656 gr der Verbindung 666 gr $CaCl_2$, d. h. 101.52 pCt. der angewandten Substanz liefern, dagegen mussten, wenn die Verbindung Schwefelsäure enthielt, $5SO_3 . 6CaO$ in $6CaCl_2$ übergeführt werden:

$$\underbrace{5CaSO_4 + CaO}_{5SO_3 + 6CaO} + 12HCl = \underbrace{6CaCl_2}_{} + 5SO_3 + 6H_2O$$

also 736 gr der Verbindung 666 gr $CaCl_2$ liefern, d. h. 90.48 pCt. der angewandten Substanz.

Wäre auch nur ein Theil des Sulfits in Sulfat verwandelt, so hätte doch die Menge des Rückstandes bei der Zersetzung durch gasförmige Salzsäure bedeutend verringert werden müssen. Im vorliegenden Falle berechnete sich bei 0.219 gr angewandter Substanz der Destillationsrückstand

656 : 666 = 0.219 : x = 0.2223 gr $CaCl_2$ d. h. 101.52 pCt. d. angew. Subst.,

gefunden 0.2229 gr CaCl, d. h. 101.78 pCt.

Eine zweite Destillation ergab bei 0.412 gr (0.211 gr CaO + 0.201 gr SO_2) angewandter Substanz 0.737 gr $BaSO_4$, was einem Gehalte von 0.202 gr SO_2, also ziemlich genau der gefundenen Zunahme entspricht. Der Destillationsrückstand betrug:

berechnet 0.4182 gr $CaCl_2$, d. h. 101.50 pCt. der angew. Subst.,

gefunden 0.4171 gr $CaCl_2$, d. h. 101.23 pCt.

Es war also kein Zweifel, dass die SO_2 als solche von CaO aufgenommen worden und bei der Temperatur des geschmolzenen Zinks eine constante Verbindung bildete.

Aus diesen Daten lässt sich nun ohne Schwierigkeit die Zusammensetzung der Verbindung berechnen und durch eine Formel ausdrücken. Es seien die Zahlen der ersten Tabelle dazu verwandt.

0.168 gr CaO und die gefundene Zunahme 0.160 gr SO_2, beide durch ihre Atomgewichte dividirt, gibt das Verhältniss, in welchem die Atome der verschiedenen Elemente in der Verbindung enthalten sind:

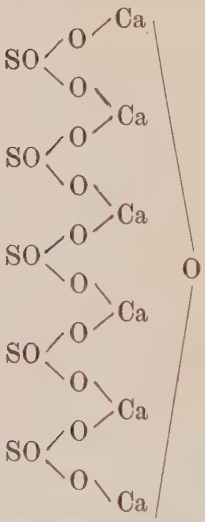
$$0.168 : 56 = 0.0030 — 6,$$
$$0.160 : 64 = 0.0025 — 5,$$

es wären folglich $5SO_2$ auf $6CaO$ vorhanden, die Verbindung wäre $^5/_6$ gesättigt und hätte die empirische Formel:

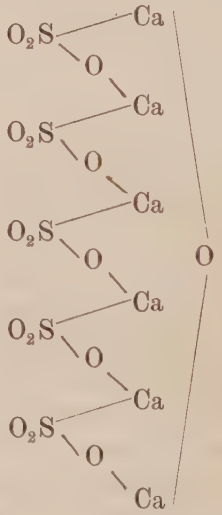
$$\underbrace{5CaSO_3 + CaO} \text{ oder } Ca_6S_5O_{16}.$$

Die Constitution dieser Verbindung könnte folgendermassen ausgedrückt werden:

1) wenn die schweflige Säure symmetrisch angenommen:



2) wenn die schweflige Säure unsymmetrisch angenommen:



Diese Formel verlangt auf

100 Thl. CaO — 95.23 Thl. SO_2

gefunden: I. 95.23 Thl. SO_2 (bei 0.168 gr angew. Subst.)
II. 95.30 Thl. SO_2 („ 0.130 gr „ „)
III. 95.00 Thl. SO_2 („ 0.100 gr „ „)

gefunden: IV. 95.54 Thl. SO_2 (bei 0.111 gr angew. Subst.)
V. 95.04 Thl. SO_2 („ 0.121 gr „ „)

Die procentische Zusammensetzung der Verbindung ist:

berechnet:

CaO	51.21 pCt.
SO_2	48.78 pCt.
	99.99

gefunden:

I.	CaO	— 51.21 pCt.	
	SO_2	— 48.78 pCt.	
		99.99	
II.	CaO	51.21 pCt.	
	SO_2	48.81 pCt.	
		100.02	
III.	CaO	51.21 pCt.	
	SO_2	48.71 pCt.	
		99.92	
IV.	CaO	51.21 pCt.	
	SO_2	48.84 pCt.	
		100.05	
V.	CaO	51.21 pCt.	
	SO_2	48.72 pCt.	
		99.93	

Versuche, in der Verbindung noch ungesättigten Kalk nachzuweisen, gelangen zwar insofern, als ein mit Zuckerwasser erhaltener Auszug durch Oxalsäure merklich getrübt wurde; diese Fällung war jedoch zu gering, um quantitativ genau bestimmt werden zu können.

Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt aber ein basisches Sulfit von obiger Zusammensetzung vor.

Das Aussehen des Kalkes hatte sich während der Einwirkung der SO_2 nicht geändert; unter den Fingern zerrieben, liess es jedoch eine etwas körnige Beschaffenheit erkennen. Mit Wasser benetzt, erwärmte es sich etwas und zeigte hydraulische Eigenschaften. An der Luft trat rasche Oxydation ein.

Von Interesse war es noch, zu untersuchen, unter welchen Verhältnissen sich gesättigtes Salz bilde. Hierzu

war vor allen Dingen nöthig, zu wissen, unter welchen Umständen sich das Salz zersetzt, ob die Temperatur hierbei von Einfluss sei, und ob vielleicht gebildetes neutrales $CaSO_3$ schon SO_2 bei 415.2° C. verloren.

Rammelsberg,[1]) der, wie schon erwähnt, sich eingehend mit dem Verhalten von schwefligsauren Salzen beschäftigte, gibt an, dass schwefelsaurer Kalk bei Ausschluss der Luft gelinde erhitzt und später schwach geglüht, ohne flüchtige Produkte zu liefern, ein Gemenge von CaS und $CaSO_4$ hinterlässt.

Zur Darstellung von $CaSO_3$ wurde chem. reines Na_2CO_3 mit $CaCl_2$ gefällt und zu diesem in der Flüssigkeit suspendirten $CaCO_3$ - Niederschlage SO_2 geleitet, das nach kurzer Zeit alle CO_2 ausgetrieben und $CaSO_3$ gebildet hatte. Um diesen möglichst vor der Luft zu schützen, ward er in einem Kohlensäurestrome bei 120° bis 130° C. getrocknet, bei welcher Temperatur er auch so gut wie alles Wasser verlor.

Eine 12stündige Erhitzung in einer indifferenten Atmosphäre (Stickgas) bei 415.2° C. ergab keinen Gewichtsverlust, jedoch hatte die Substanz sich merklich gebräunt; bei einer starken Ueberhitzung des Zinkbades trat alsdann vollständige Bräunung und Zersetzung ein.

Verschiedene Zersetzungsversuche des $CaSO_3$ bei dunkler Rothgluth ergaben das Resultat, dass bei dieser Temperatur der schwefligsaure Kalk fast genau nach der Formel

$$4CaSO_3 = 3CaSO_4 + CaS$$

zerfällt.

Genau wie das neutrale Salz verhielt sich das basische Sulfit.

Das Verhalten des Kalks bei der Temperatur des geschmolzenen Zinks (415.2° C.) eine constante Verbindung mit SO_2 zu bilden, in der 5 Theile CaO durch SO_2

[1]) Pogg. Ann. Bd. 67, S. 249.

gesättigt, während einer ungesättigt blieb, gab zu Versuchen Anlass, auf irgend welche Weise auch diese Affinität zu sättigen und so das neutrale Salz zu erhalten.

Die einzige Schwierigkeit hierbei schien, die Temperatur zu erreichen, bei der der Kalk sich mit SO_2 sättige, ohne dass auch zugleich das Produkt sich zersetzte. Dass es einer höheren Temperatur als der des geschmolzenen Zinks bedürfte, war anzunehmen; jedoch war jedenfalls diese Temperatur nicht zu hoch zu steigern, denn wie aus verschiedenen Versuchen deutlich hervorging, trat der Moment der Zersetzung des neutralen $CaSO_3$ schon bei leisestem Beginn der Rothgluth ein. Es zeigte das Salz, das bei im Dunklen kaum sichtbarer Rothgluth durch Einwirkung der SO_2 auf CaO entstanden war, schon Zersetzung, wenn auch nur theilweise. Bei schwacher Ueberhitzung des Zinkbades, also einer Temperatur von etwa 430° bis 440° C., entstand noch die constante $^5/_6$ gesättigte Verbindung.

Hiernach konnte es also nur noch eine Temperatur sein, die zwischen 440° und 500° C. lag, bei welcher vielleicht eine gesättigte Verbindung zu erhalten war. Diese Temperatur aber genau zu bestimmen und besonders während des Versuches genau zu erhalten, war fast unmöglich.

Der Unterschied zwischen 440° und dem Beginn dunkler Rothgluth war bei der Höhe dieser Temperatur zu gering, um einen dazwischen liegenden Temperaturgrad genau festzuhalten.

Trotz alledem wurde der Versuch gemacht, und zwar unter Benutzung eines Luftthermometers, an welchem die Temperaturen der beginnenden Rothgluth und des schmelzenden Zinks markirt waren. Zu dem Versuche ward der Mittelstand des Quecksilbers zwischen den beiden Marken angewandt, also eine Temperatur von etwa 470° C.

Das Kölbchen mit dem Kalk und das zur Bestimmung der Temperatur wurden in ein Sandbad gebracht, der Apparat mit SO_2 gefüllt, das Bad erhitzt und nun der Stand der Quecksilbersäule genau beobachtet.

Bei der Dauer der Einwirkung, die zum Mindesten 50 bis 60 Stunden betragen musste, war nun aber kaum zu vermeiden, dass in Folge des häufig wechselnden Gasdrucks eine fortwährende Schwankung der Temperatur resp. der Quecksilbersäule eintrat. War diese Schwankung auch nur eine geringe und meist nur im Fallen des Quecksilbers zu constatiren, so stieg doch auch einige Mal dasselbe ein wenig über den bestimmten Theilpunkt.

Nach einer Einwirkungsdauer von 5 Tagen, einer Zeit, die also hinlänglich genügend sein musste, um Sättigung hervorzubringen, wurde gewogen.

Das Kölbchen zeigte eine verhältnissmässig geringe Zunahme, eine Behandlung des Inhalts mit HCl liess neben Spuren entweichender SO_2 eine deutliche Reaction auf H_2S erkennen. Der Anfang der Zersetzung war also schon eingetreten. Bei dieser Temperatur war demnach eine Sättigung schon gar nicht mehr möglich.

Es ist aber trotzdem nicht unwahrscheinlich, dass das gesättigte Salz sich wirklich bildet, aber auch höchst wahrscheinlich, dass im Augenblick der Sättigung auch zugleich Zersetzung eintritt.

Vielleicht gelingt eine vollständige Sättigung bei höherem Druck.

II. Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Magnesia.

Ueber die Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf wasserfreie Magnesia ist so gut wie nichts bekannt.

Die Magnesia wurde dargestellt durch Glühen von reiner kohlensaurer Magnesia, wiederholtes Suspendiren derselben in Wasser, Trocknen und Glühen bis zum constanten Gewicht. Sie löste sich ohne Kohlensäureentwicklung vollständig in Salzsäure auf und wurde vor dem Gebrauch jedesmal frisch durchgeglüht. Eine Bestimmung der Magnesia als phosphors. Ammoniak-Magnesia ergab einen Gehalt von 60.12 pCt Mg., während 60.00 pCt. berechnet waren. Bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung der SO_2 ausgesetzt, war keine Absorption des Gases durch Magnesia zu bemerken, ebenso ergaben Versuche bei der Temperatur des siedenden Wassers, sowie bei 200° C. und 290° C. keine Gewichtszunahme. Erst bei 325° C., der Temperatur des geschmolzenen Bleis, trat Absorption ein. Doch war dieselbe im Verhältniss zur Dauer der Einwirkung eine sehr geringe.

Es wurde beobachtet:

Gewicht der MgO vor der Erhitzung.		Dauer der Einwirkung.	Gewichtszunahme.		Schwefeldioxyd auf 100 Thl. MgO.	
I.	II.		I.	II.	I.	II.
0.250gr	0.254gr	12 Stunden	0.026gr	0.044gr	10.40	17.32
—	—	24 „	0.018gr	0.011gr	7.20	4.33
—	—	3 Tage	0.030gr	0.087gr	12.00	34.25
—	—	5 „	0.044gr	0.065gr	17.60	25.59
—	—	8 „	0.018gr	0.041gr	7.20	16.14
—	—	14 „	0.053gr	0.034gr	21.20	13.38
—	—	20 „	0.017gr	0.035gr	6.80	13.77
—	—	10 „	0.024gr	0.012gr	9.60	4.72
—	—	8 „	0.010gr	0.006gr	4.00	2.36
—	—	8 „	0.005gr	0.012gr	2.00	4.72
—	—	8 „	0.001gr	0.006gr	0.40	2.36
0.250gr	0.254gr	85½ Tage	0.246gr	0.353gr	98.40	138.94

In fast 3 Monaten hatten 0.250 gr MgO nur um 0.246 gr SO_2 (98.40 Thl. SO_2 auf 100 Thl. MgO) zugenommen, während zum gesättigten schwefligsauren Salze 0.400 gr SO_2 (160 Thl. SO_2 auf 100 Thl. MgO) nöthig wären und 0.254 gr MgO hatten 0.353 gr SO_2 absorbirt

(138.94 Thl. SO_2 auf 100 Thl. MgO), die zur Sättigung 0.406 gr SO_2 (160 Thl. SO_2 auf 100 Thl. MgO) bedürften.

Diese langsame Zunahme war auffallend. Das häufige Wiegen und die unvermeidliche Berührung mit der Luft konnte jedenfalls nicht ohne Einfluss auf die Substanz geblieben sein; deshalb unterwarf ich das Produkt einer qualitativen Analyse, um zu sehen, ob denn wirklich diese Zunahme allein durch Aufnahme von SO_2 hervorgerufen wurde. Beim Uebergiessen mit HCl war keinerlei Aufbrausen und Entweichen von SO_2 zu bemerken, die scharfe Reaction mit Zinnchlorür und Salzsäure blieb ohne Erfolg, dagegen trat auf Zusatz von $BaCl_2$ eine so beträchtliche Fällung ein, dass kein Zweifel mehr sein konnte, dass die ganze Verbindung in schwefelsaures Salz übergegangen war.

Dasselbe Verhalten zeigte die zweite Menge der angewandten Magnesia.

War nun hierbei das Wägen schuld oder die angewandte Temperatur eine zu geringe, um die rechte Absorptionskraft der Magnesia zu erzeugen, oder war vielleicht am Anfang der Apparat nicht ganz luftleer gewesen, oder lag der Fehler an den Kautschukverbänden?

Um diesen Fragen allen gerecht zu werden, ward der Apparat zuerst, nachdem er frisch mit conc. H_2SO_4 und gut ausgeglühten Bimsteinstücken beschickt war, an den Verbindungsstellen frisch verbunden, alsdann vollständig mit SO_2 gefüllt, die neu abgewogenen Mengen MgO eingefügt und bei einer derselben eine Temperatur von 350° C., bei der anderen eine solche von 380° C. (Legirung von Zinn und Blei) angewandt. Um das häufige Wägen zu vermeiden, ward die Einwirkung 4 Wochen nicht unterbrochen. Nach dieser Zeit ergaben:

I.

0.168 gr MgO bei 325° C.

Zunahme

0.164 gr SO_2 (97.61 SO_2 auf 100 Thl. MgO),

für gesätt. Salz berechnet

0.268 gr SO_2 (160 SO_2 auf 100 Thl. MgO),

II.

0.249 gr MgO bei 380° C,

Zunahme

0.269 gr SO_2 (108.03 Thl. SO_2 auf 100 Thl. MgO),

für gesätt. Salz berechnet

0.398 gr SO_2 (159.52 Thl. SO_2 auf 100 Thl. MgO).

Eine weitere Einwirkung von 8 Wochen ergab noch eine Zunahme von:

I.

0.013 gr SO_2 (7.73 Thl. SO_2 auf 100 Thl. MgO),

II.

0.022 gr SO_2 (8.83 Thl. SO_2 auf 100 Thl. MgO),

im Ganzen also bei I. auf 0.168 gr MgO

0.177 gr SO_2 (105.14 Thl. SO_2 auf 100 Thl. MgO)

bei II. auf 0.249 gr MgO

0.291 gr SO_2 (116.86 Thl. SO_2 auf 100 Thl. MgO),

während die Magnesia zur Sättigung auf 100 Thl. 160 Thl. SO_2 bedürfte.

Aber auch diese beiden Einwirkungsprodukte waren, wie die Analyse ergab, vollständig in schwefelsaures Salz übergegangen.

Ein weiterer Versuch bei der Temperatur des geschmolzenen Zinks (412.2° C.) hatte denselben Erfolg. Dies eigenthümliche Verhalten der Magnesia Schwefligsäureanhydrid gegenüber war unerklärlich.

War dies vollständige Uebergehen der Gewichtszunahme in SO_3 vielleicht schon eine Folge der Zersetzung, so dass im Momente der Entstehung des schwefligsauren Salzes auch schon dessen Zersetzung eintrat?

Möglich ist dies, denn, wie Rammelsberg [1]) beobachtete, zerfällt $MgSO_3$, bei Ausschluss der Luft geglüht, nachdem ein Sublimat von Schwefel entsteht, das Salz aufschwillt, gelb, dann braun wird, und beim Erkalten zu einem weissen Rückstand zusammensintert, in schwefelsaure und reine Talkerde. Anfangs über 100° erhitzt, verlieren die Krystalle ihr Krystallisationswasser, jedoch geht die ganze Quantität desselben erst über 200° fort, wobei das Salz sich zersetzt und SO_2 entwickelt.

Ich habe nun beobachtet, dass $MgSO_3$, erhalten durch Einleiten von SO_2 in $MgCO_3$, Abdampfen der Lösung und Trocknen der kleinen, nach Mitscherlich [2]) dem rhombischen System angehörenden Krystalle (nach Rammelsberg $MgSO_3 + 6H_2O$, nach Musspratt $MgSO_3 + 3H_2O$) bei 210° bis 215° C. im Kohlensäurestrome fast alles Krystallwasser verlieren, ohne sich schon merklich zu zersetzen, dann aber höher erhitzt bei Zutritt der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff und Sublimation von Schwefel sich in $MgSO_4$ und MgO (nach der Formel $4MgSO_3 + O = 3MgSO_4 + MgO + S$) zersetzen, während bei Ausschluss der Luft (im Stickgas) noch lange vor Beginn der dunklen Rothgluth das bei 210° bis 215° C. getrocknete Salz sich in der Weise zersetzte, dass Schwefel sublimirte, SO_2 entwich und der Rückstand aus $MgSO_4$ und MgO bestand.

Diese Zersetzung verlief nach der Formel

$$5MgSO_3 = 2MgSO_4 + 3MgO + 2SO_2 + S.$$

Ich bestimmte bei verschiedenen Versuchen die entweichende SO_2, indem ich sie in vorgelegter, mit Bromwasser versetzter Na_2CO_3-Lösung auffing. Auch der sublimirte Schwefel konnte bestimmt werden.

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 67, S. 249.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. 35, S. 52.

Zwei dieser Bestimmungen seien hier erwähnt. Temperatur etwa 300° C. Dauer der Einwirkung 12 Stunden.

I.

Angewandte $MgSO^3$ 0.390 gr.
Gewichtsverlust 0.122 gr.
Destillirte SO_2 (aus 0.346 gr $BaSO_4$) 0.095 gr.
Rückständige SO_3 (aus 0.353 gr $BaSO_4$) 0.121 gr.
Sublimirter und ausgeschiedener S = 0.019 gr

Nach der Zersetzungsformel

$$5MgSO_3 = 2MgSO_4 + 3MgO + 2SO_2 + S$$

	wurden berechnet:	gefunden:
Dest.	SO_2 0.096 gr (24.61 pCt.)	0.951 gr (24.38 pCt.)
Rückst.	SO_3 0.120 gr (30.76 pCt.)	0.121 gr (31.02 pCt.)
Subl.	S 0.024 gr (6.15 pCt.)	0.019 gr (4.87 pCt.)

Der Gewichtsverlust betrug 0.122 gr
Dest. SO_2 + subl. S 0.114 gr
0.008 gr.

Dies Mehr rührt jedenfalls von noch vorhandenem Krystallwasser her.

II.

Angewandte Subst. 0.452 gr.
Gewichtsverlust 0.136 gr.
Destillirte SO_2 — 0.107 gr (aus 0.392 gr $BaSO_4$).
Rückständige — SO_3 0.142 gr (aus 0.416 gr $BaSO_4$).
Sublimirter S — 0.023 gr.

	Berechnet wurde:	Gefunden:
Dest.	SO_2 — 0.109 gr (24.61 pCt.)	0.107 gr (23.67 pCt.)
Rückst.	SO_3 — 0.139 gr (30.76 pCt.)	0.142 gr (31.41 pCt.)
Subl.	S — 0.027 gr (6.15 pCt.)	0.023 gr (5.08 pCt.)

Der Gewichtsverlust betrug 0.136 gr
Dest. SO_2 + subl. S 0.130 gr
0.006 gr.

Dieser eigenthümliche Umstand, dass $MgSO_3$ schon über 220° C. beginnt SO_2 abzugeben und sich zu zer-

setzen, ist aller Wahrscheinlichkeit nach allein der Grund des sonderbaren Verhaltens der Magnesia gegen Schwefeldioxyd. Hiernach war also die Temperatur, die zur Absorption der SO_2 nöthig (325° C.), auch genügend, um das sich bildende Salz zu zersetzen und somit eine Sättigung der Magnesia auf diesem Wege zu verhindern.

III. Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Strontian.

Anders wie Kalk und Magnesia verhält sich Strontian gegen Schwefligsäureanhydrid. Während bei dem Kalk zwar eine constante Verbindung eintrat, aber keine vollständige Sättigung erreicht wurde, und die Magnesia Schwefligsäureanhydrid nur in sehr geringer Menge absorbirte, war hier in verhältnissmässig kurzer Zeit vollständige Sättigung des Strontian durch SO_2, demnach neutrales, schwefligsaures Strontium erreicht.

Die Darstellung des Strontian geschah auf die Weise, dass salpetersaures Strontium erst gelinde, zur Vertreibung der Salpetersäure, dann anhaltend heftig in einer Porzellanröhre, durch die ein langsamer, vollständig getrockneter, kohlensäurefreier Luftstrom gesaugt wurde, geglüht ward.

Das Produkt hatte etwas graue Farbe, löste sich in Salzsäure ohne Rückstand und Aufbrausen und enthielt der Analyse nach 84.04 pCt. Sr, während 84.55 pCt. berechnet waren. Bei gewöhnlicher Temperatur war keine Absorption von Schwefeldioxyd zu erkennen, ebenso bei 100° C., 150° und 200° C.

Aber schon bei der Temperatur des geschmolzenen Zinns (230° C.) trat Gewichtszunahme ein, und zwar nahmen zu:

Gewicht des SrO vor der Erhitzung.	Dauer der Einwirkung.	Gewichts-zunahme.	Schwefeldioxyd auf 100 Thl. SrO.
0.447gr	12 Stunden	0.033gr	7.38
—	24 „	0.042gr	9.39
Transport 0,447gr	1½ Tage	0.075gr	16.77

Gewicht des SrO vor der Erhitzung.	Dauer der Einwirkung.	Gewichts-zunahme.	Schwefeldioxyd auf 100 Thl. SrO.
Transport 0.447gr	1½ Tage	0.075gr	16.77
—	4 Tage	0.059gr	13.19
—	10 „	0.061gr	13.64
—	14 „	0.056gr	12.52
—	8 „	0.020gr	4.47
—	7 „	0.005gr	1.11
—	3 „	0.000gr	0.00
0.447gr	47½ Tage	0.276gr	61.70

Schneller erfolgte die Absorption bei der Temperatur von 290° C., dem Schmelzpunkt einer Legirung von Zinn und Blei.

Hier nahmen zu:

Gewicht des SrO vor der Erhitzung.	Dauer der Einwirkung.	Gewichts-zunahme.	Schwefeldioxyd auf 100 Thl. SrO.
0.412gr	8 Tage	0.052gr	12.62
—	10 „	0.140gr	33.98
—	4 „	0.056gr	13.59
—	3 „	0.003gr	0.72
—	2 „	0.003gr	0.72
—	1 „	0.000gr	0.00
0.412gr	28 Tage	0.254gr	61.63

Die Zunahme von SO_2 auf 100 Thl. SrO berechnet sich für das neutrale Salz $SrSO_3$:

		gefunden:
bei I	61.81	61.70
bei II	61.81	61.63

es schien sich demnach gesättigtes Salz gebildet zu haben.

Das Aussehen des Einwirkungsproduktes hatte sich nur insofern geändert, als die Struktur eine körnige geworden und die graue Farbe des SrO in eine weisse übergegangen war. Salzsäure bewirkte unter heftiger Gasentwicklung eine vollständige Lösung.

Die Destillation im Salzsäurestrome, gerade wie beim Kalk, ergab bei 0.411 gr angewandter Substanz nach der Oxydation und dem Fällen mit $BaCl_2$ 0.570 gr

$BaSO_4$, was einem Gehalt von 61 56 Thl. SO_2 auf 100 SrO (38.04 pCt.) entspricht, während 61.81 Thl. SO_2 auf 100 SrO (38.18 pCt.) berechnet waren.

Der Destillationsrückstand betrug
0.390 gr $SrCl_2$ (94.89 pCt.), berechnet waren
0.3889 gr $SrCl_2$ (94.62 pCt.),

$$SrSO_3 + 2HCl = SrCl_2 + H_2O + SO_2$$

$$176.6 : 158.6 = 0.411 : x$$

$$x = 0.3889 \text{ gr } SrCl_2.$$

Eine zweite Destillation ergab bei 0.362 gr angewandter Substanz 0.504 gr $BaSO_4$, was einem Gehalte von 61.60 Thl. SO_2 auf 100 SrO (38.84 pCt.) entspricht, während 61.81 Thl. SO_2 auf 100 SrO (38.18 pCt.) berechnet.

Der Destillationsrückstand betrug
0.343 gr $SrCl_2$ (94.75 pCt.), berechnet waren
0.3426 gr $SrCl_2$ (94.62 pCt.).

Eine weitere Bestimmung der SO_2 im $SrSO_3$ gab der Umstand zur Hand, dass das fertig gebildete neutrale schwefligsaure Strontium bei einer Temperatur von etwa 412° C. bei Luftabschluss (Stickgas) sich genau nach der Formel

$$4SrSO_3 = 3SrSO_4 + SrS$$

zersetzt und somit aus der sich bildenden Schwefelsäure leicht auf die ursprüngliche schweflige Säure geschlossen werden kann. Ein auf diese Weise mit dem Einwirkungsprodukt durchgeführter Versuch ergab bei 0.337 gr angewandter Substanz nach 10stündiger Erhitzung und Fällung der SO_3 durch $BaCl_2$ 0.354 gr $BaSO_4$, was einem Gehalte des Glührückstandes von 36.08 pCt. SO_3 entspricht, während nach der Zersetzungsformel 35 81 pCt. berechnet waren.

Diese Zahlen deuteten mit Bestimmtheit darauf hin, dass das SrO sich gesättigt hatte und seine Sättigung wirklich durch Aufnahme von SO_2 als solche bedingt war. Das auf diese Weise entstandene Salz

gab im Luftstrom bei seiner Entstehungstemperatur keine SO_2 ab, ging aber unter Aufnahme von Sauerstoff in schwefelsaures Salz über; bei Abschluss der Luft höher erhitzt, zersetzte es sich.

Das neutrale $SrSO_3$, erhalten als Niederschlag durch Wechselwirkung von Chlorstrontium und schwefligsaurem Natrium, wurde bei 100° im Kohlensäurestrome getrocknet und enthielt 61.81 SrO; es war also ein Salz, das der Rechnung zufolge aus 61.81 pCt. SrO und 38.26 pCt. SO_2 bestand; es krystallisirte also ohne Wasser.

Nach Rammelsberg[1]) erscheint dieses Salz in Form von flachen, rechtwinkelig vierseitigen Tafeln mit zweiflächiger Zuspitzung.

An der Luft geht $SrSO_3$ leicht in $SrSO_4$ über. Es ist schwer in H_2O, aber leicht in HCl löslich. Bei Luftabschluss gelinde geglüht zerfällt es in schwefelsaures Salz und Schwefelmetall.

IV. Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Baryt.

Aehnlich wie Strontian gegen Schwefligsäureanhydrid verhält sich auch Baryumoxyd gegen dasselbe; nur war die Absorption noch eine kräftigere und somit die Zeit bis zur Entstehung der gesättigten schwefligsauren Verbindung eine kürzere.

Das Baryumoxyd aus seinem Superoxyd gewonnen, bot bis zur vollkommnen Reindarstellung viele Schwierigkeiten und konnte nur durch Anwendung der grössten Vorsichtsmassregeln verhindert werden bei gewöhnlicher Temperatur Wasser und bei höherer Temperatur Kohlensäure aus der Luft aufzunehmen.

Es löste sich vollständig und ohne CO_2-Entwicklung in Salzsäure und enthielt der Analyse nach

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 67, S. 249.

89.20 pCt. Ba, während 89.54 sich berechnen. Der Einwirkung des Schwefeldioxyds unterworfen, zeigte es bei gewöhnlicher Temperatur keine Zunahme, ebenso war bei 100° und 150° C. keine Absorption zu constatiren.

Bei einer Temperatur von 200° C. im Paraffinbad dagegen war Zunahme zu bemerken, doch war dieselbe zu gering, um genau bestimmt zu werden, jedoch der Punkt jedenfalls schon erreicht, bei dem das BaO beginnt Schwefeldioxyd aufzunehmen. Im Zinnbad bei einer Temperatur von 230° C. war alsdann eine rege Absorption zu bemerken, und wurde in verhältnissmässig kurzer Zeit die zur Bildung des gesättigten Salzes nöthige Menge SO_2 aufgenommen.

Es nahmen zu:

I.

Gewicht des BaO vor der Einwirkung.	Dauer der Einwirkung.	Gewichtszunahme.	Schwefeldioxyd auf 100 Thl. BaO.
0.763gr	12 Stunden	0.153gr	20.05
—	4 Tage	0.143gr	18.77
—	5 „	0.012gr	0.57
—	10 „	0.007gr	0.91
—	1½ „	0.002gr	0.26
—	1 „	0.002gr	0.36
—	1 „	0.000gr	0.00
0.763gr	23 Tage	0.319gr	41.82

II.

0.535gr	12 Stunden	0.112gr	20.93
—	4 Tage	0.080gr	14.95
—	5 „	0.023gr	4.29
—	6 „	0.008gr	1.49
—	2 „	0.000gr	0.00
0.535gr	17½ Tage	0.223gr	41.66

Es nahmen also bei I. 100 Thl. BaO 41 82 Thl. SO_2 und bei II. 41.66 Thl. SO_2 auf, während 41.80 für Bildung des neutralen Salzes sich berechnen.

Ausserdem wurden noch verschiedene Mengen Baryt der Einwirkung von SO_2 ausgesetzt und alle nahmen wie die obigen anfangs mit grosser Begierde und zwar den grössten Theil der zur Bildung des neutralen Salzes nöthigen Menge SO_2 auf. Wäre die Substanz im Laufe der Einwirkung nicht zu einer festen Masse zusammengebacken, so dass die inneren Theile derselben nicht in gleichem Maasse wie die äusseren der Einwirkung der SO_2 ausgesetzt waren, so würde die Sättigung jedenfalls in einer noch kürzeren Zeit erreicht worden sein.

Der wie bei Kalk und Strontian durchgeführte Destillationsversuch in Salzsäuregas ergab bei 0.264 gr angewandter Substanz 0.285 gr $BaSO_4$, was einem Gehalte von 41.93 Thl. SO_2 auf 100 BaO (29.52 pCt.) entspricht, während 41.80 Thl. SO_2 auf 100 BaO (29.49 pCt.) sich berechnet.

Der Destillationsrückstand betrug 0.256 gr $BaCl_2$, indess 0.253 gr berechnet.

$$BaSO_3 + HCl = BaCl_2 + H_2O + SO_2$$
$$217 : 208 = 0.264 : x$$
$$x = 0.253\,\text{gr } BaCl_2.$$

Ein zweiter Destillationsversuch ergab bei 0.873 gr angewandter Substanz 0.412 gr $BaSO_4$, was einem Gehalte von 29.23 pCt. SO_2 entspricht, während sich berechnet 29.49 pCt. SO_2.

Destillationsrückstand 0.3706 gr $BaCl_2$, berechnet 0.3709 gr.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Angabe, dass BaO durch Schwefeldioxyd vollständig gesättigt war, ergab das Verhalten des Einwirkungsproduktes bei höherer Temperatur.

Durch wiederholte Versuche wurde festgestellt, dass $BaSO_3$ bei beginnender Rothgluth gleich wie $SrSO_3$ nach der Formel

$$4BaSO_3 = 3BaSO_4 + BaS$$

zerfällt.

Es wurde also ein Theil des gesättigten Salzes in einer Stickstoffatmosphäre längere Zeit der dunklen Rothgluth ausgesetzt.

Das Gewicht der Substanz war nach der Zersetzung dasselbe wie vorher und es ergaben 0.268 gr angewandter Substanz nach dem Kochen mit HCl (wobei der Geruch nach H_2S deutlich wahrnehmbar war) 0.215 gr $BaSO_4$, was einem Gehalte des Glührückstandes von 27.53 pCt. SO_3 entspricht, während berechnet wurde

$$4BaSO_3 = 3Ba\ SO_4 + BaS$$
$$868 : 240 = 0.268 : x$$
$$x = 0.0741\ (27.64\,pCt.\ SO_3).$$

Hiermit war also dargethan, dass auch das Baryumoxyd bei der Temperatur von 200° bis 230° C. mit Schwefligsäureanhydrid eine Verbindung eingegangen und zwar bis zur Bildung des neutralen Salzes.

Das Endprodukt hatte wie das des Strontians körnige Struktur angenommen und war vollständig weiss geworden.

Bei der Temperatur der Absorption einem Luftstrome ausgesetzt, verlor es keine SO_2, ging aber in schwefelsaures Salz über.

Der neutrale schwefligsaure Baryt, erhalten durch Wechselwirkung von essigsaurem Baryt und schwefligsaurem Natron, krystallisirt ohne Wasser und geht an der Luft sehr rasch in schwefelsaures Salz über.

Er ist in Wasser kaum löslich.

Nach Rammelsberg[1]) gibt das Salz bei Ausschluss der Luft erhitzt Spuren von H_2O und Schwefel. Der gelbe Rückstand enthält, wenn die Hitze bis zur Roth-

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 67, S. 249.

gluth gesteigert wurde, keine SO_2 mehr, sondern besteht aus $BaSO_4$ und BaS, von denen letzteres durch Wasser ausgezogen werden kann.

Ich beobachtete, dass das wohlgetrocknete Salz bei Rothgluth unter Luftabschluss erhitzt, ohne Wasser und Schwefel abzugeben, genau nach der Formel

$$4BaSO_3 = 3BaSO_4 + BaS$$

zerfällt.

Die Temperatur, welche nöthig, um den schwefligsauren Baryt zu ersetzen, war, wie aus den Versuchen hervorgeht, etwas höher, als die, das schwefligsaure Strontium zu zersetzen, während die Zersetzung des schwefligsauren Kalks bei einer noch niederen Temperatur eintrat (etwa 420 — 430° C.) und die der schwefligsauren Magnesia schon bei 215 bis 220° C. begann.

Dies Verhalten der schwefligsauren Salze in Hinsicht ihrer Zersetzungstemperatur lässt einen annähernden Schluss auf die Absorptionsfähigkeit ihrer Oxyde ziehen.

Diese Fähigkeit ist, wie aus den Beobachtungen hervorgegangen, eine sehr verschiedene, ebenso verschieden, wie das Verhältniss der Molekulargewichte der erwähnten Oxyde untereinander.

Die Magnesia mit dem kleinsten Molekulargewicht zeigte auch die geringste Absorptionskraft (Temperatur 325° bis 412° C.), der Kalk mit schon höherem Molekulargewicht sättigte sich nicht ganz vollständig (Temp. 412°), Strontian mit bedeutend höherem Molekulargewicht absorbirte leicht und wurde gesättigt (Temperatur 280° C.) und endlich Baryt mit dem höchsten Molekulargewichte zeigte auch das grösste Absorptionsvermögen (Temp. 230° C.).

Die Absorptionskraft für SO_2 steht also hier in gleichem Verhältniss zur Molekulargrösse.

Aus dem Vergleiche der Temperaturen untereinander ergibt sich, dass die Grösse der Molekulargewichte im umgekehrten Verhältniss zur Höhe der Absorptionstemperaturen steht, so dass also dem Baryt und Strontian mit den grösseren Molekulargewichten die geringeren Temperaturen zukommen, um eine Verbindung mit Schwefeldioxyd einzugehen, während Kalk (und Magnesia) mit den kleineren Molekulargewichten der höheren Temperaturen zur Absorption bedurften. Je grösser aber das Absorptionsvermögen, desto stärker auch das Bestreben der gebildeten Produkte, bei höherer Temperatur unverändert zu bestehen, und je kleiner die Absorptionskraft, eine desto niedrigere Temperatur ist nöthig, um Zersetzung der gebildeten Salze herbeizuführen. Dies geht am besten aus den beobachteten Zersetzungstemperaturen der neutralen schwefligsauren Salze hervor und ist oben schon erwähnt worden.

Interessant war noch die Beobachtung, dass die Oxyde, wie Kalk und Magnesia, deren schwefligsaure Salze immer nur mit Wasser krystallisirt zu erhalten sind, gar nicht oder nur theilweise Verbindung mit Schwefeldioxyd eingehen, während Strontian und Baryt, deren neutrale schwefligsaure Salze ohne Wasser krystallisiren, sich leicht mit Schwefligsäureanhydrid sättigen.

Darmstadt.
L. C. Wittich'sche Hofbuchdruckerei.